

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
**PRELIMINARY AMENDMENT ACCOMPANYING APPLICATION**

APPLICANT: Hiroyuki Akashi, et al. ATTY. DOCKET NO. 09792909-5185

SERIAL NO.

DATE FILED:

INVENTION: "SECONDARY BATTERY"

Assistant Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

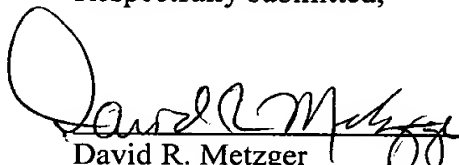
S I R:

Between the title and the heading "Background of the Invention" on page 1, insert the following:

--RELATED APPLICATION DATA

The present application claims priority to Japanese Application(s) No(s). P2000-281887 filed September 18, 2000, which application(s) is/are incorporated herein by reference to the extent permitted by law.--

Respectfully submitted,

 (Reg. No. 32,919)  
David R. Metzger  
SONNENSCHN NATH & ROSENTHAL  
P.O. Box #061080  
Wacker Drive Station  
Sears Tower  
Chicago, IL 60606-1080  
Customer #26263

Attorneys for Applicant(s)

09792909-5185

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

501P1346US00  
Jc879 U.S. PTO  
09/954806  
09/18/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月18日

出願番号

Application Number:

特願2000-281887

出願人

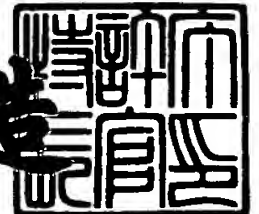
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 5月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3046272

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900859701

【提出日】 平成12年 9月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 明石 寛之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 藤田 茂

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

特 2 0 0 0 - 2 8 1 8 8 7

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備えた二次電池であって、  
前記正極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な正極合剤層を有し、  
前記負極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極合剤層を有し、  
前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出  
および溶解による容量成分との和により表され、

前記正極合剤層の厚み A と前記負極合剤層の厚み B との比 ( $A/B$ ) は 0.9  
2 以上である

ことを特徴とする二次電池。

【請求項 2】 前記正極合剤層の厚み A および前記負極合剤層の厚み B は、  
それぞれ  $80\mu\text{m}$  以上  $250\mu\text{m}$  以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1  
記載の二次電池。

【請求項 3】 前記負極合剤層は炭素材料を含むことを特徴とする請求項 1  
記載の二次電池。

【請求項 4】 前記負極合剤層は黒鉛を含むことを特徴とする請求項 3 記載  
の二次電池。

【請求項 5】 前記軽金属はリチウムを含むことを特徴とする請求項 1 記載  
の二次電池。

【請求項 6】 前記電解質は  $\text{LiPF}_6$  を含むことを特徴とする請求項 1 記  
載の二次電池。

【請求項 7】 前記電解質は非水溶媒と電解質塩とを含み、非水溶媒に対す  
る電解質塩の濃度は  $2.0\text{mol/kg}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記  
載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた二次電池に係り、特に、軽金

属を電極反応を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに代表されるポータブル電子機器が広く普及し、それらの長時間連続駆動が強く求められている。それに伴い、それらのポータブル電源として、二次電池の高容量化および高エネルギー密度化の要求が高まっている。

【0003】

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム（Li）を吸蔵および離脱することができる材料を用いたリチウムイオン二次電池や、あるいは負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池がある。特に、リチウム二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が $2054\text{mAh/dm}^3$ と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛材料の2.5倍にも相当するので、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー密度を得られるものと期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、リチウム二次電池は負極においてリチウム金属の析出・溶解反応を利用しているので、充放電時に負極の体積が大きく変化してしまい、充放電サイクル特性が悪く、実用化が困難であった。

【0005】

そこで本発明者等は、負極の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を新たに開発した。これは、負極にリチウムを吸蔵・離脱することができる炭素材料を用い、充電の途中において炭素材料の表面にリチウムを析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、高エネルギー密度を達成しつつ、サイクル特性を向上させることが期待できる。しかし、この二次電池を実用化するには、正極および負極などの電池構造を最適化し、さらなる特性の向上および安定化を図る必要がある。

## 【0006】

例えば、リチウムを吸蔵・離脱する正極合剤層の厚みと、リチウムを吸蔵・離脱する負極合剤層の厚みとの関係は電池構造の中でも重要なものの1つであり、この関係を最適化しないと優れた特性を得ることができない。なお、従来のリチウムイオン二次電池においても、正極合剤層の厚みと負極合剤層の厚みとの関係について種々の検討がなされてきた。例えば、従来のリチウムイオン二次電池では、負極にリチウム金属が析出しないように、正極合剤層の厚みに比べて負極合剤層の厚みを厚くし、正極よりも負極の容量が若干大きくなるように設計されることが多い（特許第2701347号公報参照）。

## 【0007】

これに対して、本発明者等が先に開発した二次電池は、従来のリチウムイオン二次電池と電極反応が異なり、負極においてリチウムの吸蔵・離脱およびリチウムの析出・溶解を利用するので、従来のリチウムイオン二次電池での正極合剤層の厚みと負極合剤層の厚みとの関係をそのまま適用することはできない。

## 【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、正極合剤層の厚みと負極合剤層の厚みとの関係を最適化することにより、特性を向上させることのできる二次電池を提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明による二次電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、正極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な正極合剤層を有し、負極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極合剤層を有し、負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、正極合剤層の厚みAと負極合剤層の厚みBとの比（ $A/B$ ）は0.92以上のものである。

## 【0010】

本発明による二次電池では、負極の容量が、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表される。ここ

では、正極合剤層の厚み A と負極合剤層の厚み B との比 ( $A/B$ ) が 0.92 以上となっているので、負極において軽金属の吸蔵および離脱と、軽金属の析出および溶解とが共に安定して効率良く進行する。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0012】

図 1 は本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆるジェリーロール型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 11 の内部に、帯状の正極 21 と負極 22 とがセパレータ 23 を介して巻回された巻回電極体 20 を有している。電池缶 11 は、例えばニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 11 の内部には、巻回電極体 20 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 12, 13 がそれぞれ配置されている。

#### 【0013】

電池缶 11 の開放端部には、電池蓋 14 と、この電池蓋 14 の内側に設けられた安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient; PTC 素子) 16 とが、ガスケット 17 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 11 の内部は密閉されている。電池蓋 14 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 15 は、熱感抵抗素子 16 を介して電池蓋 14 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 15a が反転して電池蓋 14 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 16 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

#### 【0014】

巻回電極体 20 は、例えば、センターピン 24 を中心に巻回されている。巻回



電極体 20 の正極 21 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 25 が接続されており、負極 22 にはニッケルなどよりなる負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は安全弁機構 15 に溶接されることにより電池蓋 14 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

## 【0015】

図 2 は図 1 に示した巻回電極体 20 の一部を拡大して表すものである。正極 21 は、例えば、正極集電体層 21a の両面に正極合剤層 21b が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体層 21a の片面のみに正極合剤層 21b を設けるようにしてもよい。正極集電体層 21a は、例えば、厚みが  $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$  程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層 21b は、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含んで構成されている。

## 【0016】

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの 2 種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  を主体とするリチウム複合酸化物を含んでいることが好ましい。なお、M は 1 種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト (Co)，ニッケル (Ni)，マンガン (Mn)，鉄 (Fe)，アルミニウム (Al)，バナジウム (V) およびチタン (Ti) のうちの少なくとも 1 種が好ましい。また、x は、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$  の範囲内の値である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  あるいは  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (但し、これらの式中  $x \neq 1$ 、 $0 < y < 1$  である) などが挙げられる。

## 【0017】

なお、このようなリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸

化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において 600～1000℃の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

#### 【0018】

正極合剤層 21b は、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じて更に結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料があげられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。正極合剤層 21b における正極材料と導電剤との含有比は、例えば、正極材料 100 質量部に対して導電剤が 0.1 質量部以上 20 質量部以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、電池容量を低下させることなく、電池の放電付加容量を確保することができるからである。

#### 【0019】

結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリビニリデンフルオライドなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上を混合して用いられる。例えば、図 1 に示したように正極 21 および負極 22 が巻回されている場合には、結着剤として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。正極合剤層 21b における正極材料と結着剤との含有比は、正極材料 100 質量部に対して結着剤 1 質量部～20 質量部であることが好ましく、より好ましくは 2 質量部～10 質量部である。

#### 【0020】

負極 22 は、例えば、負極集電体層 22a の両面に負極合剤層 22b が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体層 22a の片面のみに負極合剤層 22b を設けるようにしてもよい。負極集電体層 22a は、例えば、厚みが 5  $\mu\text{m}$ ～30  $\mu\text{m}$  程度であり、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層 22b は、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含んで構成されており、必要に応じて、例えば正極合剤層 21b と同様の結着剤を含んでいてもよい。負極合剤

層 2 2 b における負極材料と結着剤との含有比は、正極合剤層 2 1 b と同様に、負極材料 1 0 0 質量部に対して結着剤 1 質量部以上 2 0 質量部以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 2 質量部以上 1 0 質量部以下の範囲内である。

#### 【 0 0 2 1 】

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、金属化合物、ケイ素、ケイ素化合物あるいは高分子材料が挙げられ、これらのうちのいずれか 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。炭素材料としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などが挙げられ、金属化合物としては  $\text{SnSiO}_3$  あるいは  $\text{SnO}_2$  などの酸化物などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

#### 【 0 0 2 2 】

中でも炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

黒鉛としては、例えば、真密度が  $2.10 \text{ g/cm}^3$  以上のものが好ましく、 $2.18 \text{ g/cm}^3$  以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(0 0 2) 面の C 軸結晶子厚みが  $14.0 \text{ nm}$  以上であることが必要である。また、(0 0 2) 面の面間隔が  $0.340 \text{ nm}$  未満であることが好ましく、 $0.335 \text{ nm}$  以上  $0.337 \text{ nm}$  以下の範囲内であればより好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素 ( $\text{N}_2$ ) などの不活性ガス気流中において  $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  で炭化し、毎分  $1^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  の速度で  $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$  まで昇温してこの温度を 0 時間  $\sim$  30 時間程度保持し仮焼すると共に、 $2000^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $2500^\circ\text{C}$  以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持すること

により行う。

【0025】

出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは3, 5-ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる（液相炭素化過程）。

【0026】

有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体（例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド）、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

【0027】

なお、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、嵩密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好ましい。

【0028】

例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型

剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を1000℃以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易しくなると共に、工業的に処理効率が低いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いても良い。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

## 【0029】

難黒鉛化性炭素としては、(002)面の面間隔が0.37nm以上、真密度が $1.70\text{ g/cm}^3$ 未満であると共に、空気中での示差熱分析(differential thermal analysis ; DTA)において700℃以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

## 【0030】

このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を1200℃程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて300℃～700℃で炭化した（固相炭素化過程）のち、毎分1℃～100℃の速度で900℃～1300℃まで昇温し、この温度を0～30時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

## 【0031】

出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリ

アを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子（H）と炭素原子（C）との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素（O）を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）させた化合物を用いることもできる。

## 【0032】

この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい（特開平3-252053号公報参照）。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られる。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

## 【0033】

なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化炭素材料となり得る有機材料であれば、他の有機材料でもよい。

## 【0034】

難黒鉛化炭素材料としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-137010号公報に記載されているリン（P）と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

## 【0035】

また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧（すなわち電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになっている。すなわち、負極22の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量

成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和で表される。なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（SBA G1101）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。

## 【0036】

これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性を向上させることができるようになっている。これは、負極15にリチウム金属を析出させるという点では従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにすることにより、負極22の容量を保持しつつ、充放電に伴う負極22の体積変化を小さくすることができると考えられるからである。

## 【0037】

正極合剤層21bの厚みAと負極合剤層22bの厚みBとの比は、負極合剤層22bの厚みBに対する正極合剤層21bの厚みA ( $A/B$ ) で表すと、0.92以上となっている。この厚み比 ( $A/B$ ) は正極合剤層21bおよび負極合剤層22bの容量により異なってくるが、0.92以上であれば、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極22に安定してリチウム金属を析出させることができ、高いエネルギー密度および良好なサイクル特性を得ることができるからである。また、この厚み比 ( $A/B$ ) が大きいほど大きなエネルギー密度を得られる傾向にあるが、大き過ぎるとサイクル特性が低下してしまうので、厚み比 ( $A/B$ ) は例えば2.0以下であることが好ましい。但し、今後、サイクル特性の改善技術が開発されれば、厚み比 ( $A/B$ ) を2.0より大きくすることも可能である。

## 【0038】

ここで、正極合剤層21bの厚みAというのは、正極集電体層21aの両側の厚み $Ad_1$ 、 $Ad_2$ の和 ( $Ad_1 + Ad_2$ ) で表される。負極合剤層22bの厚みBもまた、負極集電体層22aの両側の厚み $Bd_1$ 、 $Bd_2$ の和 ( $Bd_1 + Bd_2$ ) で表される。なお、正極合剤層21bまたは負極合剤層22bは、巻回電

極体 2 0 の最内周側の端部または最外周側の端部において、正極集電体層 2 1 a または負極集電体層 2 2 a の両面でなく片面にのみ設けられる場合もある。この場合も、正極合剤層 2 1 b の厚み A は  $A d_1 + A d_2$ 、負極合剤層 2 2 b の厚み B は  $B d_1 + B d_2$  で表され、その最も厚い部分の厚みが本発明における正極合剤層 2 1 b の厚み A または負極合剤層 2 2 b の厚み B と定義される。正極合剤層 2 1 b が正極集電体層 2 1 a の片面にしか設けられない場合、または負極合剤層 2 2 b が負極集電体層 2 2 a の片面にしか設けられない場合も同様であり、これらの場合、両側の厚みの和というのは片側の厚みとなる。

## 【 0 0 3 9 】

また、負極合剤層 2 2 b の厚み B は、負極合剤層 2 2 b にリチウム金属が析出していない状態における厚み、例えば完全放電状態における厚みのことである。すなわち、析出されたりチウム金属の厚みを含まない。完全放電状態というのは、負極 2 2 から正極 2 1 への電極反応種（本実施例ではリチウムイオン）の供給がなくなった場合に相当する。例えば、本実施の形態またはリチウムイオン二次電池の場合では、閉回路電圧が 2. 7 5 V に達した時点で「完全放電された」と見なすことができる。

## 【 0 0 4 0 】

正極合剤層 2 1 b の厚み A および負極合剤層 2 2 b の厚み B の範囲は、例えば、それぞれ  $80 \mu\text{m}$  以上  $250 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。 $80 \mu\text{m}$  未満では正極集電体層 2 1 a および負極集電体層 2 2 a に対する厚みが相対的に薄くなるので、電池内における正極合剤層 2 1 b および負極合剤層 2 2 b の占有体積が小さくなり、エネルギー密度が低下してしまうからである。また、 $250 \mu\text{m}$  を超えると、正極集電体層 2 1 a または負極集電体層 2 2 a から剥離しやすくなるからである。

## 【 0 0 4 1 】

セパレータ 2 3 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、か



つシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ16を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

## 【0042】

このポリオレフィン製の多孔質膜は、例えば、溶融状態のポリオレフィン組成物に溶融状態で液状の低揮発性溶媒を混練し、均一なポリオレフィン組成物の高濃度溶液としたのち、これをダイスにより成型し、冷却してゲル状シートとし、延伸することにより得られる。

## 【0043】

低揮発性溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカンあるいは流動パラフィンなどの低揮発性脂肪族または環式の炭化水素を用いることができる。ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を100質量%として、ポリオレフィン組成物が10質量%以上80質量%以下、更には15質量%以上70質量%以下であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が少なすぎると、成型時にダイス出口で膨潤あるいはネックインが大きくなり、シート成形が困難となるからである。一方、ポリオレフィン組成物が多すぎると、均一な溶液を調製することが難しいからである。

## 【0044】

ポリオレフィン組成物の高濃度溶液をダイスにより成型する際には、シートダイスの場合、ギャップは例えば0.1mm以上5mm以下とすることが好ましい。また、押し出し温度は140℃以上250℃以下、押し出し速度は2cm/分以上30cm/分以下とすることが好ましい。

## 【0045】

冷却は、少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、または冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレ

フィン組成物の高濃度溶液は、冷却前あるいは冷却中に 1 以上 1 0 以下、好ましくは 1 以上 5 以下の引取比で引き取っても良い。引取比が大きすぎると、ネックインが大きくなり、また延伸する際に破断も起こしやすくなり、好ましくないからである。

## 【 0 0 4 6 】

ゲル状シートの延伸は、例えば、このゲル状シートを加熱し、テンター法、ロール法、圧延法あるいはこれらを組み合わせた方法により、二軸延伸で行うことが好ましい。その際、縦横同時延伸でも、逐次延伸のいずれでもよいが、特に、同時二次延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点に 1 0 ℃を加えた温度以下、更には結晶分散温度以上融点未満とすることが好ましい。延伸温度が高すぎると、樹脂の溶融により延伸による効果的な分子鎖配向ができず好ましくないからであり、延伸温度が低すぎると、樹脂の軟化が不十分となり、延伸の際に破膜しやすく、高倍率の延伸ができないからである。

## 【 0 0 4 7 】

なお、ゲル状シートを延伸したのち、延伸した膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去することが好ましい。洗浄したのちは、延伸した膜を加熱あるいは送風により乾燥させ、洗浄溶媒を揮発させる。洗浄溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭素、またはジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類のように易揮発性のものを用いる。洗浄溶剤は用いた低揮発性溶媒に応じて選択され、単独あるいは混合して用いられる。洗浄は、揮発性溶剤に浸漬して抽出する方法、揮発性溶剤を振り掛ける方法、あるいはこれらを組み合わせた方法により行うことができる。この洗浄は、延伸した膜中の残留低揮発性溶媒がポリオレフィン組成物 1 0 0 質量部に対して 1 質量部未満となるまで行う。

## 【 0 0 4 8 】

セパレータ 2 3 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、液状の非水溶媒に電解質塩としてリチウム塩が溶解されたものである。液状の非水溶媒というのは、例えば、2 5 ℃における固有粘度が 1 0 . 0 m P a ・

s以下の非水化合物を言う。このような非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはメチルエチルカーボネートのように比較的電気化学的安定性の高いものを主溶媒として用いることが好ましい。主溶媒にはこれらのいずれか1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0049】

また、非水溶媒には、次に示す副溶媒を主溶媒に混合して用いてもよい。副溶媒としては、例えば、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、これら化合物の水素基の一部または全部をフッ素基で置換したもの、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシド、あるいはリン酸トリメチルが挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0050】

リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ あるいは $\text{LiBr}$ が適当であり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。中でも、 $\text{LiPF}_6$ は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を更に向上させることができるので好ましい。なお、非水溶媒に対するリチウム塩の濃度は $2.0\text{ mol/kg}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\text{ mol/kg}$ 以上であればより好ましい。この範囲内において電解液のイオン伝導度を高くすることができるからである。

## 【0051】

なお、電解液に代えて、ホスト高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の電

解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、イオン伝導度が室温で  $1 \text{ mS/cm}$  以上であるものであればよく、組成およびホスト高分子化合物の構造に特に限定はない。電解液（すなわち液状の非水溶媒および電解質塩）については上述のとおりである。ホスト高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキシドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。電解液に対するホスト高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の 5～50 質量%に相当するホスト高分子化合物を添加することが好ましい。

## 【0052】

また、リチウム塩の濃度は、電解液と同様に、非水溶媒に対して  $2.0 \text{ mol/kg}$  以下であることが好ましく、 $0.5 \text{ mol/kg}$  以上であればより好ましい。但し、ここで非水溶媒というのは、液状の非水溶媒のみを意味するのではなく、電解質塩を解離させるものを広く含む概念である。よって、ホスト高分子化合物にイオン伝導性を有するものを用いる場合には、そのホスト高分子化合物も非水溶媒に含まれる。

## 【0053】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

## 【0054】

まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱することが可能な正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体層 21a に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレ

ス機などにより圧縮成型して正極合剤層 2 1 b を形成し、正極 2 1 を作製する。

【 0 0 5 5 】

次いで、例えば、リチウムを吸蔵・離脱することが可能な負極材料と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体層 2 2 a に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層 2 2 b を形成し、負極 2 2 を作製する。

【 0 0 5 6 】

続いて、正極集電体層に正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体層に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付ける。そののち、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回し、正極リード 2 6 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接すると共に、負極リード 2 7 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一対の絶縁板 1 2, 1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解質を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。そののち、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4, 安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をガスケット 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 1 に示した二次電池が形成される。

【 0 0 5 7 】

この二次電池は次のように作用する。

【 0 0 5 8 】

この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層 2 1 b からリチウムイオンが離脱し、セパレータ 2 3 に含浸された電解液を介して、まず、負極合剤層 2 2 b に含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極 2 2 にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層 2 2 b の外観は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を用いる場合な

ど、黒色から黄金色、更には銀色へと変化する。

【0059】

次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、セパレータ23に含浸された電解液を介して、正極合剤層21bに吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層22b中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極合剤層21bに吸蔵される。よって、この二次電池では、従来のいわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性、すなわち高いエネルギー密度および良好なサイクル特性が得られる。特にここでは、正極合剤層21bの厚みAと負極合剤層22bの厚みBとの比( $A/B$ )が0.92以上とされているので、負極22に安定してリチウム金属が析出し、より良好な特性が安定して得られる。

【0060】

このように、本実施の形態によれば、正極合剤層21bの厚みAと負極合剤層22bの厚みBとの比( $A/B$ )を0.92以上とするようにしたので、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極22に安定してリチウム金属を析出させることができる。よって、高エネルギー密度および良好なサイクル特性を安定して得ることができる。

【0061】

特に、正極合剤層21bの厚みAおよび負極合剤層22bの厚みBをそれぞれ $80\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下の範囲内とすれば、エネルギー密度をより向上させることができると共に、正極合剤層21bおよび負極合剤層22bの剥離を防止することができる。

【0062】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0063】

実施例1～7として、図1と同様のジェリーロール型二次電池を下記のようにして作製した。ここでは、図1を参照し、図1と同一の符号を用いて説明する。

## 【0064】

まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$  (モル比) の割合で混合し、空気中において  $900^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して、リチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。得られたリチウム・コバルト複合酸化物について X 線回折測定を行ったところ、JCPDS ファイルに登録された  $\text{LiCoO}_2$  のピークと良く一致していた。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉碎してレーザ回折法で得られる累積 50% 粒径が  $15\ \mu\text{m}$  の粉末状とし、正極材料とした。続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物粉末 95 質量% と炭酸リチウム粉末 5 質量% とを混合し、この混合物 94 質量% と、導電剤であるケッチェンブラック 3 質量% と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量% とを混合して正極合剤を調製した。正極合剤を調製したのち、この正極合剤を溶剤である N-メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚み  $20\ \mu\text{m}$  の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体層 21a の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層 21b を形成し、正極 21 を作製した。その際、実施例 1~7 で、正極合剤層 21b の厚み A を表 1 に示したように変化させた。そののち、正極集電体層 21a の一端側にアルミニウム製の正極リード 25 を取り付け付けた。

## 【0065】

【表 1】

	正極 合材層 厚み A	負極 合材層 厚み B	厚み比 A/B	放電容量 (mAh)	エネルギー 密度 (Wh/dm <sup>3</sup> )	放電容量 維持率 (%)	Li 金属 回折 ピーク
実施例 1	132.0	140.2	0.942	857	325	90.2	有り
実施例 2	132.0	127.2	1.038	898	341	91.3	有り
実施例 3	132.0	111.3	1.186	946	359	91.8	有り
実施例 4	132.0	95.4	1.384	997	379	89.3	有り
実施例 5	182.0	121.5	1.498	1024	389	88.8	有り
実施例 6	182.0	108.3	1.681	1152	438	86.4	有り
実施例 7	234.1	143.4	1.632	1285	488	84.5	有り
比較例 1	132.0	159.0	0.830	818	311	90.8	なし
比較例 2	233.0	257.2	0.906	823	313	91.0	なし

## 【0066】

また、充電容量能力が  $512 \text{ mAh/dm}^3$  の天然黒鉛を負極材料として用意し、この天然黒鉛 90 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 質量%とを混合して負極合剤を調製した。次いで、この負極合剤を溶剤である N-メチルピロリドンに分散して負極合剤スラリーとし、厚み  $10 \mu\text{m}$  の帯状銅箔よりなる負極集電体層 22a の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層 22b を形成し、負極 22 を作製した。その際、実施例 1～7 で、負極合剤層 22b の厚み B を表 1 に示したように変化させ、正極合剤層 21b と負極合剤層 22b との厚み比 (A/B) を表 1 に示したように 0.92 以上とした。続いて、負極集電体層 22a の一端側にニッケル製の負極リード 26 を取り付け付けた。

## 【0067】

正極 21 および負極 22 をそれぞれ作製したのち、厚み  $30 \mu\text{m}$  の微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ 23 を用意し、負極 22、セパレータ 23、正極 21、セパレータ 23 の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、外径  $14 \text{ mm}$  の巻回電極体 20 を作製した。

## 【0068】



巻回電極体 2 0 を作製したのち、巻回電極体 2 0 を一対の絶縁板 1 2, 1 3 で挟み、負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に溶接すると共に、正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に溶接して、巻回電極体 2 0 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 1 1 の内部に収納した。そののち、電池缶 1 1 の内部に電解液を減圧方式により注入した。電解液には、エチレンカーボネート 2 0 質量%と、ジメチルカーボネート 5 6 質量%と、エチルメチルカーボネート 4 質量%と、プロピレンカーボネート 2 0 質量%とを混合した非水溶媒に、電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を  $1.5 \text{ mol/kg}$  の濃度で溶解させたものを用いた。電解液の注入量は  $3.0 \text{ g}$  とした。

## 【 0 0 6 9 】

電池缶 1 1 の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガasket 1 7 を介して電池蓋 1 4 を電池缶 1 1 にかしめることにより、実施例 1 ～ 7 について直径  $14 \text{ mm}$ 、高さ  $65 \text{ mm}$  の円筒型二次電池を得た。

## 【 0 0 7 0 】

得られた実施例 1 ～ 7 の二次電池について、充放電試験を行い、電池の放電容量、エネルギー密度および放電容量維持率を求めた。その際、充電は、 $300 \text{ mA}$  の定電流で電池電圧が  $4.2 \text{ V}$  に達するまで行ったのち、 $4.2 \text{ V}$  の定電圧で充電時間の総計が 5 時間に達するまで行った。充電終了直前の正極 2 1 と負極 2 2 との間の電圧は  $4.2 \text{ V}$ 、電流値は  $5 \text{ mA}$  以下であった。一方、放電は、 $300 \text{ mA}$  の定電流で電池電圧が  $2.75 \text{ V}$  に達するまで行った。ちなみに、ここに示した条件で充放電を行えば、完全充電状態および完全放電状態となる。なお、電池の放電容量およびエネルギー密度は、2 サイクル目の放電容量およびエネルギー密度とし、放電容量維持率は 2 サイクル目の放電容量に対する 2 0 0 サイクル目の放電容量の比率として算出した。得られた結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 1 】

また、実施例 1 ～ 7 の二次電池について、上述した条件で 1 0 サイクル充放電を行ったのち再度完全充電させたものを解体し、X 線回折測定により負極合剤層 2 2 b にリチウム金属が析出しているか否かを調べた。表 1 にその結果を示すと共に、図 3 に実施例 1 について得られた X 線回折プロファイルを示す。

## 【 0 0 7 2 】

本実施例に対する比較例 1, 2 として、正極合剤層の厚み A および負極合剤層の厚み B を表 1 に示したように変化させ、その厚み比 ( $A/B$ ) を表 1 に示したように 0.92 未満としたことを除き、他は実施例 1~7 と同様にして二次電池を作製した。比較例 1, 2 の二次電池についても、実施例 1~7 と同様にして、電池の放電容量、エネルギー密度、放電容量維持率および完全充電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。表 1 にそれらの結果を示すと共に、図 4 に比較例 1 について得られた X 線回折プロファイルを示す。

## 【 0 0 7 3 】

表 1, 図 3 および図 4 から分かるように、実施例 1~7 ではリチウム金属の (110) 面に相当する X 線回折ピークが観察されたのに対して、比較例 1, 2 ではリチウム金属の X 線回折ピークは観察されなかった。すなわち、実施例 1~7 では、負極の容量が、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和により表されることが確認された。

## 【 0 0 7 4 】

また、表 1 から分かるように、実施例 1~7 によれば、比較例 1, 2 よりも放電容量およびエネルギー密度について共に大きな値が得られ、放電容量維持率についても同等の良好な値が得られた。更に、正極合剤層 21b の厚み A と負極合剤層 22b との厚み B との比 ( $A/B$ ) が大きいほど放電容量およびエネルギー密度の値が大きくなる傾向が見られた。すなわち、正極合剤層 21b の厚み A と負極合剤層 22b との厚み B との比 ( $A/B$ ) を 0.92 以上とすれば、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極 22 に安定してリチウム金属を析出させることができ、高エネルギー密度および良好なサイクル特性を共に得ることが分かった。

## 【 0 0 7 5 】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウム (Mg) あるいはカルシウム (Ca) などのア

ルカリ土類金属、またはアルミニウム（Al）などの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料、正極材料、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。但し、軽金属としてリチウムまたはリチウムを含む合金を用いるようにすれば、現在実用化されているリチウムイオン二次電池との電圧互換性が高いので好ましい。

#### 【0076】

また、上記実施の形態および実施例においては、電解液または固体状の電解質の1種であるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

#### 【0077】

更に、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいはカード型など二次電池についても適用することができる。

#### 【0078】

##### 【発明の効果】

以上説明したように請求項1ないし請求項7のいずれか1に記載の二次電池によれば、正極合剤層の厚みAと負極合剤層の厚みBとの比（ $A/B$ ）を0.92以上とするようにしたので、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極に安定してリチウム金属を析出させることができる。よって、高エネルギー密

度および良好なサイクル特性を安定して得ることができるという効果を奏する。

【0079】

特に、請求項2記載の二次電池によれば、正極合剤層の厚みAおよび負極合剤層の厚みBをそれぞれ80  $\mu$ m以上250  $\mu$ m以下の範囲内とするようにしたので、エネルギー密度をより向上させることができると共に、正極合剤層および負極合剤層の剥離を防止することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】

図1に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】

本発明の実施例1に係る負極のX線回折プロファイルである。

【図4】

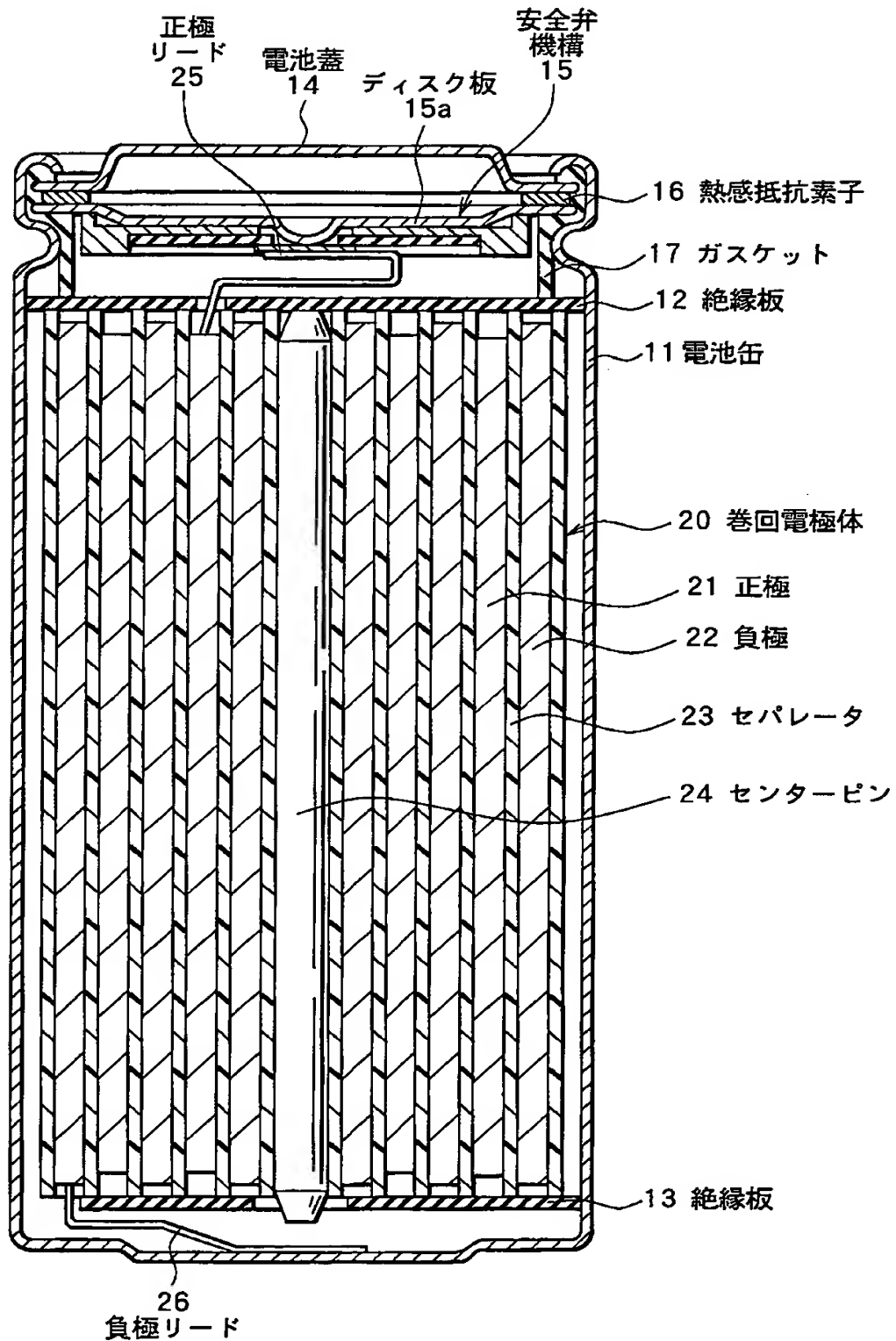
比較例1に係る負極のX線回折プロファイルである。

【符号の説明】

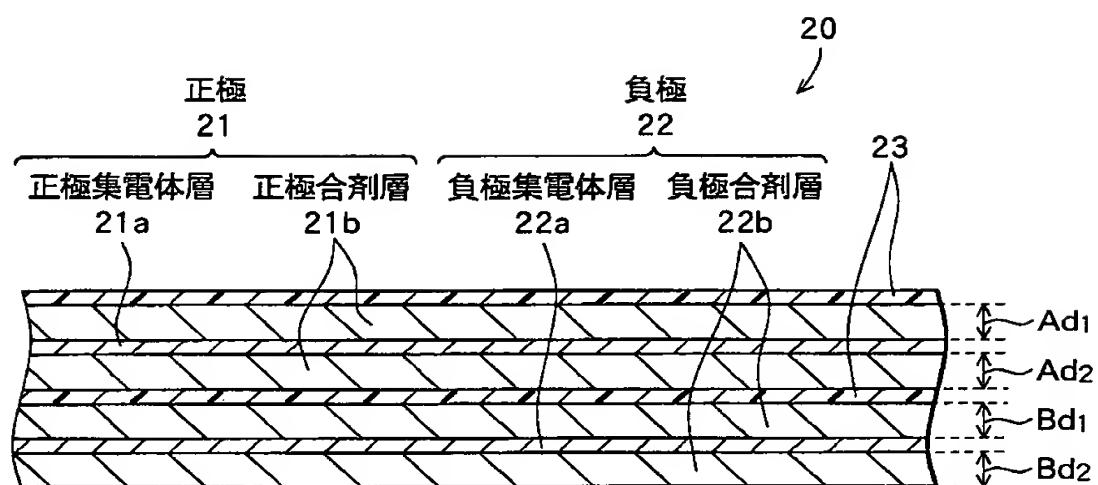
11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、16…熱感抵抗素子、17…ガスケット、20…巻回電極体、21…正極、21a…正極集電体層、21b…正極合剤層、22…負極、22a…負極集電体層、22b…負極合剤層、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【書類名】 図面

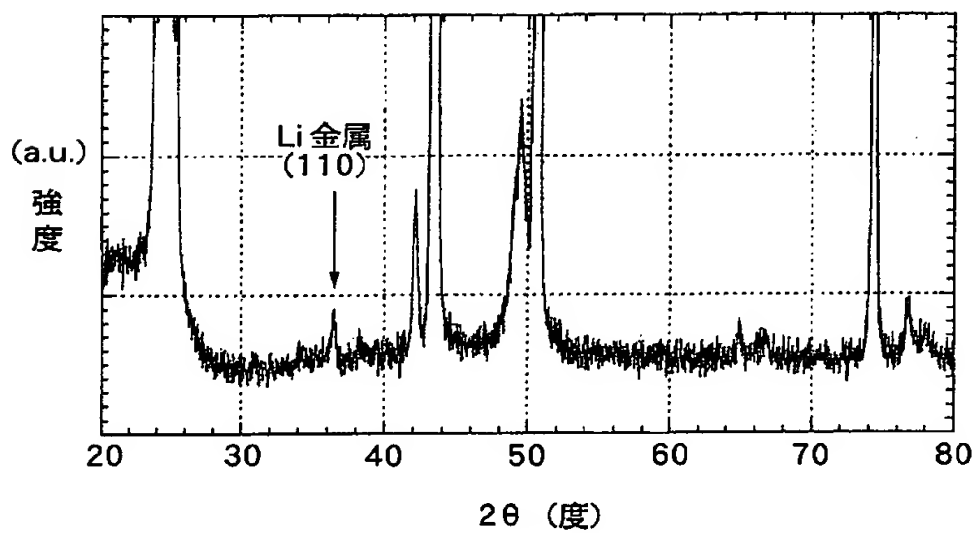
【図1】



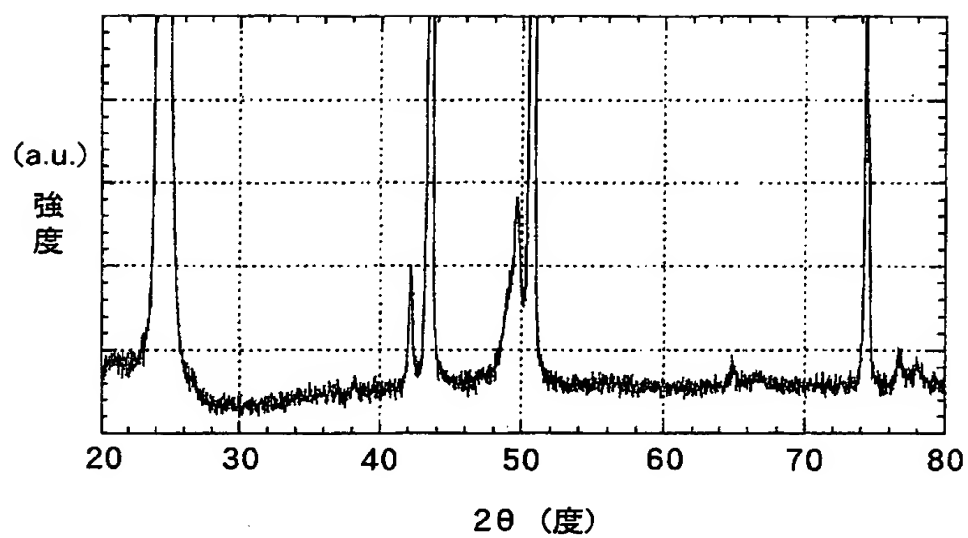
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極合剤層の厚みと負極合剤層の厚みとの関係を最適化することにより、特性を向上させることができる二次電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極 2 1 と負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して巻回された巻回電極体を備える。負極 2 2 には充電の途中においてリチウム金属が析出するようになっており、負極 2 2 の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分とリチウム金属の析出・溶解による容量成分との和により表される。正極合剤層 2 1 b の厚み  $A (A d_1 + A d_2)$  と負極合剤層 2 2 b の厚み  $B (B d_1 + B d_2)$  との比  $(A/B)$  は 0.92 以上となっている。これにより、負極 2 2 に安定してリチウム金属を析出させることができ、高エネルギー密度および良好なサイクル特性を安定して得ることができる。

【選択図】 図 2



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社